

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 600 801 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.03.1997 Bulletin 1997/11

(51) Int Cl.⁶: **D21H 19/58, D21H 19/62**

(21) Numéro de dépôt: **93402931.5**

(22) Date de dépôt: **03.12.1993**

(54) **Liant latex pour composition pour couchage de papier**

Latex-Bindemittel für Papierstreichmasse

Latex binder for a paper coating composition

(84) Etats contractants désignés:
AT DE FR IT NL SE

(30) Priorité: **04.12.1992 FR 9214621**

(43) Date de publication de la demande:
08.06.1994 Bulletin 1994/23

(73) Titulaire: **RHONE-POULENC CHIMIE**
92408 Courbevoie Cédex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Larraillet, Philippe**
F-95210 Saint Gratien (FR)
• **Lavallee, Jean-Pierre**
F-95390 Saint Prix (FR)

(74) Mandataire: **Seugnet, Jean Louis et al**
RHONE-POULENC CHIMIE,
Direction de la Propriété Industrielle,
25, Quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex (FR)

(56) Documents cités:
• **DATABASE WPI, n 77-91124y, Derwent**
Publicatons, London, GB; & JP-A-52134640(SUMI
TOMO) 11-11-1977 *The entire abstract*
• **DATABASE WPI, n 77-91124y, Derwent**
Publications, London, GB; & JP-A-52134640(SUMI
TOMO) 11-11-1977

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

EP 0 600 801 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un liant latex pour composition de couchage de papier comportant une émulsion de résine époxy aromatique.

Par composition pour couchage de papier, on désigne généralement une composition aqueuse d'enduction renfermant essentiellement une charge (pigment), un liant et éventuellement divers adjuvants.

Une telle composition est appliquée sur le papier en vue de modifier les propriétés de surface notamment la blancheur, la brillance, l'imprimabilité, etc... Il est maintenant d'un usage courant dans l'industrie du papier, d'utiliser comme liant essentiellement un latex de polymère organique, synthétique, filmogène, sous forme d'une émulsion aqueuse.

Parmi les propriétés que doit posséder le papier couché pour impression offset, la résistance à l'arrachage humide (RAH) présente une importance particulière. Le procédé d'impression offset, qui est basé sur la répulsion de l'eau par les encres grasses, emploie en fait de l'eau. En impression offset quadrichromique, on est donc conduit à imprimer la deuxième, la troisième ou la quatrième couleur à un endroit préalablement mouillé. Il importe donc, pour éviter les phénomènes d'arrachage à l'état humide, qui se traduisent par un encrassement du blanchet des presses offset, que le papier couché possède une résistance à l'arrachage humide suffisante.

Une propriété importante est le pouvoir liant du latex caractérisée par la mesure de l'arrachage à sec (RAS) et/ou humide (RAH). Plus ce pouvoir liant est élevé, plus on peut utiliser une teneur plus faible en latex dans la composition de couchage tout en conservant la même qualité.

L'amélioration de la résistance à l'arrachage sec (RAS) et/ou humide (RAH) s'accompagne malheureusement souvent d'une dégradation de la porosité aux encres de la couche ou d'une dégradation de la stabilité au stockage du liant ou d'une dégradation de la stabilité au stockage de la composition de couchage.

Le but principal visé par la présente invention est précisément de proposer un liant copolymère organique pour composition de couchage conférant au couchage à la fois une résistance à l'arrachage humide et sec très améliorées en combinaison avec une bonne porosité du couchage et une bonne stabilité au stockage du liant et de la composition de couchage.

Ce but et d'autres est atteint par la présente invention qui concerne en effet un liant pour composition de couchage de papier comportant :

A) de 97 à 99,9 %, de préférence 97,5 à 99,5 % (calculés sur la base du poids de l'extrait sec), d'une dispersion aqueuse filmogène d'un latex d'un copolymère organique choisi parmi un copolymère styrène/butadiène, styrène/acrylate et styrène/butadiène/acrylate et,

B) de 0,1 à 3 %, de préférence de 0,5 à 2,5 % en poids (calculés sur la base du poids de l'extrait sec) d'une émulsion aqueuse d'une résine époxy aromatique et d'un agent tensio-actif non ionique.

Si la teneur en émulsion B est inférieure à 0,1 %, on n'obtient pas l'effet attendu en particulier au niveau de la RAH. Si la teneur en B est supérieure à 3 %, le liant obtenu présente une instabilité de la viscosité dans le temps (en fait une augmentation) trop importante le rendant impropre à son utilisation dans une composition de couchage.

La résine époxy aromatique est de préférence choisie parmi les résines époxy du type bisphénol, en particulier le bisphénol A, les résines époxy du type novolak et leurs mélanges.

Les résines époxy de type bisphénol A (2,2-bis(4'-hydroxyphényl)propane), est le produit de la réaction du bisphénol A sur l'épichlorohydrine. Ces résines sont des produits commercialement disponibles en particulier sous les marques déposées Epikote (Shell), DER (Dow Chemical), Araldite (Ciba) et ERL (UCC).

Les résines époxy du type novolak sont également des produits commercialement disponibles en particulier sous les marques déposées Epikote, DEN et EPN.

Il est recommandé d'utiliser une résine époxy de masse en équivalent époxy compris entre 160 et 2000, de préférence entre 180 et 300.

Ces résines époxy aromatiques peuvent être mises en émulsion, généralement sans difficultés, à l'aide d'agents tensio-actifs nonioniques. Comme tensio-actifs nonioniques utilisables on peut citer les polyéthers tels que les oxydes de polyéthylène et/ou de polypropylène, les éthers alkylaromatiques de polyéthylène et/ou de polypropylène glycol. D'autres tensio-actifs utilisables sont les dérivés de polyoxyalkylène de l'hexitol incluant les sorbitans et les mannitans dont certains sont commercialisés sous la marque déposée "Tween" par Atlas Powder Company. D'autres tensio-actifs utilisables sont les adduits de polyoxyéthylèneglycol et de polyéthers glycidiques de phénols polyhydriques. On recommande selon l'invention d'utiliser de 1 à 20 %, de préférence de 3 à 10 % en poids de tensio-actif par rapport au poids de résine époxy aromatique lors de la mise en émulsion aqueuse de ladite résine.

Les agents tensio-actifs non ioniques préférés sont les polyoxyalkylène glycol dont la partie alkylène droite ou ramifiée comporte entre 2 et 6 atomes de carbone.

Les résines aromatiques et les tensio-actifs utilisables sont en particulier décrits dans le brevet US 4.073.762 cité

comme référence.

Selon un mode de réalisation particulier et préféré, tout ou partie du polyoxyalkylène glycol, dont la partie alkylène droite ou ramifiée comporte entre deux et six atomes de carbone, est greffé au moyen d'une liaison covalente sur la résine époxy aromatique.

La présente invention vise donc également une composition pour papier comportant:

A) de 97 à 99,9 %, de préférence de 99,5 à 97,5 % d'une dispersion aqueuse filmogène d'un latex d'un copolymère organique telle que définie ci-dessus et,

B) de 0,1 à 3, de préférence de 0,5 à 2,5 % (calculés sur la base de du poids de l'extrait sec) d'une émulsion aqueuse d'une résine époxy qui est le produit d'addition de réactifs comportant:

- a) un éther diglycidyle d'un dérivé phénolique dihydroxylé,
- b) un dérivé phénolique dihydroxylé,
- c) un éther diglycidyle d'un polyoxyalkylène glycol.

Les composés a) et b) de la résine époxy peuvent contenir d'autres substituants du type alkyle, aryle, sulfonyle et similaires.

Les composés b) préférés sont le bisphénol A (2,2'-bis(4'-hydroxyphényl)propane) et le bis (4-hydroxyphényl)méthane).

Les éthers diglycidyle a) sont préparés par réaction de b) avec un époxy contenant un halogène selon par exemple l'enseignement des brevets US-A 2.582.985, US-A 2.615.007 et US-A 2.633.458.

La dispersion aqueuse de résine époxy est rendue stable par l'incorporation dans la résine d'un éther diglycidyle d'un polyoxyalkylène glycol.

Le composé c) est préparé en faisant réagir l'épichlorhydrine avec un polyoxyalkylène glycol suivant un rapport molaire permettant d'obtenir c).

Les polyoxyalkylène glycols préférés sont ceux préparés par réaction d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène avec un dialcool aliphatique tel que le glycol et présentant un poids moléculaire compris entre 5000 et 10000. La dispersion aqueuse B) comporte généralement 30 à 80 % de matière sèche, de préférence 50-70 %. La résine époxy en dispersion aqueuse dans B) comporte de préférence un poids moléculaire compris entre 500 et 20000.

De préférence, cette résine époxy est le produit d'addition de:

- 40 à 90 parties en poids de a),
- 3 à 35 parties en poids de b) et,
- 1 à 25 parties en poids de c).

Selon un mode de réalisation préféré et de façon à améliorer la stabilité de la dispersion aqueuse B), cette dispersion aqueuse comporte en outre une quantité stabilisatrice d'un diluant réactif d) à une teneur dans B) de préférence comprise entre 1 et 25, de préférence 5 à 20 %, en poids par rapport au poids de résine époxy sèche contenue dans B).

Des exemples de diluants réactifs sont les hydrocarbures insaturés, époxydés et des éthers glycidyle d'alcools

aliphatiques en C₈ - C₁₇ tels que l'éthyl-2 hexanol, le dodécanol et l'éicosanol.

L'émulsion peut contenir un agent de réticulation choisi de préférence parmi les alkylènes polyamines tels que l'éthylène diamine et la diéthylamine diamine et les polyaminoamines.

Toutefois, la présence d'un tel catalyseur n'est pas indispensable surtout dans le cas où la dispersion aqueuse de latex comporte un polymère présentant dans sa chaîne des groupes organiques susceptibles de réagir avec les groupes époxy tels que les groupes carboxyliques et les groupes amines primaires et secondaires.

Les dispersions aqueuses B) de résine époxy utilisables dans le cadre de la présente invention sont plus particulièrement décrites dans le brevet US-A 4.315.044 cité comme référence.

La dispersion aqueuse A) filmogène d'un latex copolymère styrène/butadiène, styrène/acrylate et styrène/butadiène/acrylate peut être n'importe quelle dispersion aqueuse de ce type connue et utilisable comme liant dans les compositions de couchage pour papier.

Les monomères de base polymérisables sont choisis parmi, le styrène, le butadiène et les esters acryliques, le copolymère comportant toujours du styrène.

Le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène. Par esters acryliques, on désigne les esters de l'acide (méth)acryliques avec les alcools en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈ tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthyl-2hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle.....

Parmi les monomères éthyléniquement insaturés polymérisables avec les monomères ci-dessus, et dont la quantité peut généralement aller jusqu'à 30 % en poids du total des monomères, on peut citer:

- les nitriles vinyliques, en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile,
- les acides mono-et-di carboxyliques monomères éthyléniquement insaturés utilisables seuls ou en mélange comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou son dimère, l'acide fumarique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide maléique ainsi que les monoesters des acides ci-dessus avec des alcools de préférence en C₁ - C₄, et leurs dérivés N-substitués tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et le méthacrylate de n-butyle,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylol(méth)acrylamide,
- les monomères éthyléniques comportant un groupe sulfonique et leurs sels alcalins ou d'ammonium tels que le méthallylsulfonate, le sulfo éthylméthacrylate, l'acide vinylsulfonique,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire tertiaire ou quaternaire ou un hétérocycle contenant de l'azote tel que le vinylimidazole, le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate, le ditertio buthylamino(méth)acrylate, le diméthylaminométhyl(méth)acrylamide,

Le latex A est, de préférence, un copolymère à base de styrène/butadiène-1,3. Sont plus particulièrement appropriés les copolymères à base de 25 à 60 % en poids de butadiène, 40 à 75 % en poids de styrène et de 0 à 6 % de monomères à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique et leurs monoesters avec un alcool en C₁ - C₈ et de 0 à 3 % d'un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfate ou sulfonate, en particulier le méthallylsulfonate et le sulfoéthylméthacrylate.

Le latex de copolymère A est préparé de façon en soi connue par polymérisation en émulsion aqueuse de butadiène et/ou de styrène et/ou d'acrylate et éventuellement d'au moins un autre monomère, en présence d'au moins un initiateur et d'au moins un agent émulsifiant avec une concentration en mélange des monomères dans le milieu réactionnel comprise généralement entre 20 et 60 % en poids.

Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre les agents anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non. Ils sont employés à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total des monomères.

L'initiateur, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2 % en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfoxyde de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres : dextrose, saccharose, les sels métalliques. Les quantités de réducteur utilisés varient de 0 à 3 % en poids par rapport au poids total des monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 70°C.

L'agent de transfert mis en oeuvre dans des proportions allant de 0 à 3 % en poids par rapport au(x) monomère(s) est généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan le cyclohexène : les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la proportion de polymère greffé et la longueur des chaînes moléculaires greffées. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

Les latex ainsi obtenus sont utilisables notamment comme liants pour la préparation des compositions aqueuses pour couchage du papier et plus particulièrement du papier pour impression offset.

Pour préparer le liant selon l'invention, on recommande de régler le pH de la dispersion A) de latex et l'émulsion B) de résine époxy à une valeur similaire avant de faire le mélange, cette valeur étant de préférence inférieure à 7, de préférence inférieure à 6.

Pour préparer les compositions pour couchage du papier, on mélange des pigments au liant et on ajoute des adjuvants divers. Le pigment le plus couramment utilisé est l'argile minérale telle que le kaolin. On peut également utiliser, seuls ou en mélange avec l'argile minérale, d'autres pigments tels que du carbonate de calcium, de l'oxyde de titane, du blanc satin, de l'hydrargillite, du talc, du sulfate de baryum et du plâtre. Ces pigments sont mis en dispersion dans l'eau, généralement en milieu alcalin et en présence d'agents dispersants dont les plus importants sont le pyrophosphate tétrasodique, l'hexamétaphosphate de sodium, les polyacrylates de bas poids moléculaire à des taux compris entre 0,2 et 0,5 % en poids par rapport aux pigments. Ces pigments sont fixés au papier par l'intermédiaire de liants. On a déjà proposé, comme liants pour cette application, des latex aqueux d'un polymère synthétique, employés soit seuls soit en mélange avec des liants naturels qu'amidons, protéines, caséine, ou synthétiques tels que les alcools

polyvinyliques. Il est également possible d'associer aux latex des produits capables d'améliorer les propriétés de rétention d'eau des compositions de couchage tels que des carboxyméthylcelluloses ou des alginates, ou un latex d'un polymère alcali-gonflant ou alcali-soluble.

La composition de couchage comporte généralement:

- 100 parties en poids de pigment,
- 5 à 25, de préférence 8 à 15 parties en poids de liant selon l'invention,
- 1 à 10, de préférence 2 à 8 parties en poids d'adjuvants divers en particulier ceux cités ci-dessus.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre de la présente invention, on recommande d'utiliser comme pigment au moins 40 % en poids de carbonate de calcium CaCO_3 par rapport au poids total de pigment utilisé. Le reste du pigment est alors choisi parmi les pigments minéraux choisis habituellement pour le couchage et, en particulier, ceux cités ci-dessus. De préférence tout le pigment est constitué par du CaCO_3 broyé et/ou de précipitation. On a en effet constaté avec surprise que l'effet bénéfique de l'utilisation d'émulsion de résine époxy est encore plus important en particulier au niveau de la RAH, dans le cas de l'utilisation de CaCO_3 .

Les compositions de couchage peuvent contenir enfin d'autres ingrédients divers tels que notamment des agents de réticulation, des agents antimousses, des agents glissants, des azurants optiques.

Le couchage du papier à l'aide des compositions de couchage selon l'invention est réalisé au moyen d'une machine à coucher selon diverses techniques mettant en oeuvre divers dispositifs parmi lesquels on peut citer ceux connus industriellement sous les appellations suivantes : la lame d'air, la size press, la coucheuse Champion, la coucheuse à rouleaux, la lame traînante et la barre rotative. Après couchage, le papier subit une opération de séchage suivie généralement d'une opération de calandrage.

La présente invention vise donc également un procédé de couchage du papier, caractérisé en ce qu'on enduit au moins une des deux faces du papier au moyen de 5 à 30 g/m² de composition de couchage selon l'invention.

Dans tout ce qui suit ou tout ce qui précède, sauf indications contraires, les pourcentages et parties sont en poids. Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1 :

a) Préparation des dispersions An:

a1) Préparation de la dispersion A1:

Dans un autoclave en acier inoxydable, muni d'un agitateur on introduit :

- 59,0 parties en poids de styrène,
- 37,0 parties en poids de butadiène-1,3,
- 2,0 parties en poids d'acide acrylique,
- 2,0 parties en poids d'acide fumarique,
- 1,0 partie en poids de métallylsulfonate de sodium,
- 1,0 partie en poids de tert-dodécylmercaptan,
- 110 parties en poids d'eau,
- 0,5 partie en poids de lauryl sulfate d'ammonium,
- 1,10 parties en poids de persulfate d'ammonium.

On chauffe le mélange à environ 60 °C pendant la durée de la réaction (environ 12 h): Le taux de transformation est de l'ordre de 98 %.

La dispersion A1 de latex styrène/butadiène ainsi obtenu a les caractéristiques suivantes :

- Extraits secs (ES) 50 %,
- pH 5,2,
- Viscosité Brookfield à 20°C (50 t/mn) 165 mPa.s
- Diamètre moyen des particules de polymère 150 nm,
- Tg du polymère 0°C.

a2) Préparation de la dispersion A2:

On procède exactement comme pour A1 sauf qu'on utilise 1,5 partie de tert-dodécylmercaptan et 0,25 partie de

lauryl sulfate d'ammonium. La dispersion de latex A2 ainsi obtenue a les mêmes propriétés que A1 sauf que la viscosité est de 120 mPa.s et le diamètre moyen des articles est de 170 nm.

a3) Préparation de la dispersion A3:

Dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un agitateur on introduit:

- 36,7 parties en poids de styrène,
- 60 parties en poids d'acrylate de n-butyle,
- 3,3 parties en poids d'acide acrylique,
- 0,5 partie en poids de méthallylsulfonate de sodium,
- 0,5 partie en poids d'acrylamide,
- 110 parties en poids d'eau,
- 0,7 partie en poids de persulfate d'ammonium,
- 0,1 partie d'alkylsulfonate,

On chauffe le mélange à 60 °C pendant la réaction. Le taux de transformation est de l'ordre de 97 %.
La dispersion de latex ainsi obtenu a les caractéristiques suivantes:

- ES 50 %
- pH 2,0
- Viscosité 430 mPa.s
- Diamètre des particules 130 nm
- Tg 0°C

b) Emulsion de résine époxy aromatique Bn:

b1) émulsion CMD W 60-3515:

On utilise l'émulsion de résine époxy à base de bisphénol A, commercialisée par la Société Hi-Tek Polymers :
Louisville, USA sous la dénomination commerciale CMD W 60-3515.

Cette résine époxy en émulsion est le produit d'addition de glycidyléther de bisphénol A, de bisphénol A et de diglycidyléther d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

L'émulsion CMD W 60-3515 présente les caractéristiques suivantes :

- ES : 63 %,
- MEE (masse en équivalent époxy basée sur la résine sèche) : 250,
- Tg (température de transition vitreuse) 7°C.
- Viscosité Brookfield (aiguille 5, 10 t/mn à 25°C) : 11000 mPa.s,
- pH 3,7,
- 2 groupes époxy par molécule,

b2) émulsion CMD W60-3510 :

Cette émulsion commercialisée par Hi-Tek est du même type que l'émulsion b1) et elle présente les caractéristiques suivantes:

- ES : 65 %,
- MEE : 195,
- tg : - 5°C,
- Viscosité : 10 000 mPa.s,
- pH : 3,5
- 2 groupes époxy par molécule.

b3) émulsion Epi-Rez 35201:

Cette émulsion commercialisée par Hi-Tek est du même type que l'émulsion b1) et elle présente les caractéristiques suivantes:

ES : 60 %,
MEE : 700,
Tg : 32 °C,
Viscosité: 11 000 mPa.s,
pH : 8,0
2 groupes époxy par molécule.

b4) émulsion Epi-Rez W55-5003:

Cette émulsion est également commercialisée par la Société Hi-Tek et elle présente les caractéristiques suivantes:

ES : 57 %,
MEE : 205,
Tg : 14°C,
Viscosité: 11 000 mPa.s,
pH : 7,0,
3 groupes époxy par molécule

c) Préparation et stabilité du liant:

On effectue dans un mélangeur à hélice à température ambiante le mélange de 98 % de latex A1, A2 et A3 préparés sous a) ci-dessus avec 2 % d'émulsion B (B1, B2, B3 et B4 de résine époxy définies sous b) ci-dessus), les pourcentages étant calculés sur la base du poids des extraits secs de A et B pour apprécier la stabilité du liant L₁ ainsi obtenu on mesure sa viscosité à l'instant 0, à 2 jours, 30 jours et 78 jours (Viscosité Brookfield à 50 t/mn à 20°C). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après:

Ces mesures rassemblées dans le tableau 1 démontrent la bonne stabilité au stockage du liant.

d) Préparation d'une composition C1 de couchage pigmentée au carbonate de calcium:

On mélange dans un malaxeur à grande vitesse les ingrédients suivants:

carbonate de calcium OMYALITE ® 90

de granulométrie inférieure à 2 µm

pour 90 % des particules

80,0 parties en poids,

Kaolin SPS de granulométrie inférieure à

2 µm (pour 90 % des particules)

20,0 parties en poids,

Dispersant DISPEX ®N40

0,3 parties en poids

**(sel de sodium d'un polyacrylate de bas poids
moléculaire)**

Carboxyméthylcellulose CMCF5X®

0,4 parties en poids,

Liant L1(n) constitué de dispersion A1 et d'émulsion B1 à n % et préparé au

point c) ci- dessus

12,0 parties en poids.

On prépare une composition de couchage C1(0) témoin ayant exactement la même composition que C1 sauf que L1(n) est remplacée par de la dispersion A1 préparée au point a) ci-dessus.

Sur les 2 bords de couchage, on mesure ES, le pH au temps 0, la viscosité au temps 0 et à 24 h.

On applique à l'aide d'une coucheuse à lame d'air, une couche de 20 g/m² exprimée en matières sèches, sur une face d'un papier SIBILLE ® de 50 g/m², sur une machine de couchage DIPROMA ®. Le papier ainsi couché est séché dans un four tunnel à une température de 120°C puis subit un calandrage consistant en 8 passages successifs entre

2 cylindres sous une force de 30 KN par mètre.

- Mesure de la résistance à l'arrachage humide (RAH) :

5 La RAH est déterminée à l'aide d'une presse PRUFBAU® sous une force d'impression de 0,8 KN à une vitesse V de 0,5 m/s.

Pour déterminer la RAH, on met donc en contact un échantillon de papier couché, sur lequel on a au préalable déposé un mince film d'eau, avec une molette encreuse dont on règle la force d'impression sur l'échantillon à une valeur choisie. On utilise l'encre "3802" commercialisée par les Etablissements Lorilleux Lefranc (Paris). La RAH est évaluée par le rapport de la densité optique (D. O.) de la plage humide sur la D. O. de la plage sèche, ledit rapport étant multiplié par 10. Les résultats sont exprimés par une valeur allant de 0 à 10. La résistance à l'arrachage humide est d'autant plus élevée que la valeur est plus proche de 10, la valeur 0 correspondant à un papier présentant une très mauvaise résistance et la valeur 10 à un papier présentant une excellente résistance.

15 - Mesure de la résistance à l'arrachage sec :

Sur le papier couché, on apprécie également la résistance à l'arrachage sec (RAS) selon la norme TAPPI Standard T-499. On utilise pour cela une encre LORILLEUX® 3803 en utilisant une presse IGT-AiC2-5 électrique dont la vitesse finale est réglée à 1 m/s.

20 La presse IGT a été mise au point par "l'Institut von Grafische Technik" d'Amsterdam (Pays-Bas).

- Mesure de la porosité du couchage à l'encre porométrique P :

25 Elle est appréciée par la mesure de la densité optique (D. O.) après impression du papier couché par une encre porométrique et essuyage du papier imprimé à 7s, 30 s et 120 s.

La composition du bain de couchage et les propriétés des papiers couchés sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

EXEMPLE 2 :

30 Préparation de la composition de couchage C2:
La composition de couchage témoin C2(0) est la même que C1(0) décrite à l'exemple 1.

Pour préparer C2, on suit le mode opératoire de l'exemple 1 sauf qu'on utilise un liant L2 qui est un mélange de dispersion A1 avec 2 % (calculés en sec) d'émulsion B2. On couche le papier et on mesure les propriétés des papiers couchés comme décrit à l'exemple 1 ci-dessus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

EXEMPLE 3 :

40 Préparation d'une composition de couchage C3:

On prépare la composition C3 comme les compositions C1 ou C2 sauf qu'on part du liant L3 qui est un mélange de dispersion A2 avec l'émulsion B1. On prépare également une composition de couchage C3(0) témoin ayant exactement la même composition que C3, sauf que le liant est seulement formé par la dispersion A2 préparée au point a2) de l'exemple 1 ci-dessus.

45 A l'aide des compositions C3 et C3(0), on couche le papier et on mesure les propriétés des papiers couchés comme décrit à l'exemple 1 ci-dessus.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4 ci-après.

EXEMPLE 4 :

50 Préparation d'une composition C4 de couchage.

On procède comme à l'exemple 1 sauf qu'on utilise comme liant L4 un mélange de A2 à 2 % de B2. La composition témoin C4(0) a comme liant uniquement A2. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5 ci-après.

EXEMPLE 6

55 Préparation d'une composition de couchage C5.

On procède comme à l'exemple 1, sauf qu'on part d'un liant qui est un mélange de dispersion A3 avec de l'émulsion B1 ou B2. La composition témoin C5(0) a comme liant seulement A3.

EP 0 600 801 B1

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-après.

Dés tableaux 1 à 5 il apparaît que les compositions de couchage selon l'invention présentent une stabilité convenable liée à une amélioration sensible de la RAS et de la RAH sans dégradation concomitante de la porosité des encres.

TABLEAU 1

LIANT	A1 à 2 % B2	A1 à 2 % B4	A1 à 2 % B1	A1 à 2 % B3	A2 à 2 % B2	A3 à 2 % B2
ES (%)	50	50	50,1	49,85	50,3	50
pH (0h)	5,5	5,6	5,5	6	8	5
pH (48h)	6	6	5,5	6	8	5
Viscosité Brookfield 50 tours/ mn						
0 heure	288	248	276	260	640	165
2 jours	328	260	300	292	645	175
30 jours	304	280	304	284	650	180
78 jours	320	264	292	288	665	185

TABLEAU 2

L1	A1	A1 à 1 % B1	A1 à 2 % B1
ES (%)	67,1	67	67
pH 0 h (initial)	9	9	9
Viscosité 0 h (10t/mn)	4750	5300	5750
(mPa.s) 0h (100 t/mn)	765	850	880
(mPa.s) 24 h (10t/mn)	4850	5450	5750
(mPa.s) 24 h (100t/mn)	800	880	905
RAS (cm/s) encre 3803	37	37	41
RAH encre 3802	3	6	7
P (D.O.) 7s	0,35	0,35	0,36
30 s	0,46	0,46	0,46
120 s	0,62	0,61	0,57

TABLEAU 3

L2	A1	A1 à 2 % B2
ES (%)	67,1	67,4
pH 0 h (initial)	9	9
Viscosité 0 h (10t/mn)	4750	6050
(mPa.s) 0h (100 t/mn)	765	915
(mPa.s) 24 h (10t/mn)	485	6100
(mPa.s) 24 h (100t/mn)	800	965
RAS (cm/s) encre 3803	37	38
RAH encre 3802	3	8
P (D.O.) 7s	0,35	0,34
30 s	0,48	0,49

EP 0 600 801 B1

TABLEAU 3 (suite)

L2	A1	A1 à 2 % B2
120 s	0,62	0,61

TABLEAU 4

L3	A2	A2 à 1 % B1	A2 à 2 % B1
ES (%)	67	66,9	66,9
pH 0 h (initial)	10,1	10,2	10,2
Viscosité 0 h (10t/mn)	4500	4550	4650
(mPa.s) 0h (100t/mn)	725	745	770
(mPa.s) 24 h (10t/mn)	4500	4550	4650
(mPa.s) 24 h (100t/mn)	785	790	795
RAS (cm/s) encre 3803	33	35	35
RAH encre 3802	2	3	4
P (D.O.) 7s	0,25	0,25	0,26
30 s	0,32	0,32	0,31
120 s	0,40	0,40	0,39

TABLEAU 5

L4	A2	A2 à 2 % B2
ES (%)	67	66,9
pH 0 h (initial)	10,1	10,2
Viscosité 0 h (10t/mn)	4500	4950
(mPa.s) 0h (100t/mn)	725	805
(mPa.s) 24 h (10t/mn)	4500	4950
(mPa.s) 24 h (100t/mn)	785	840
RAS (cm/s) encre 3803	33	35
RAH encre 3802	2	6
P (D.O.) 7s	0,25	0,26
30 s	0,32	0,31
120 s	0,40	0,39

TABLEAU 6

L5	A3	A3 à 1% B1	A3 à 2 % B1	A3 à 2 % B2
ES (%)	66,7	66,9	66,8	67
pH 0 h (initial)	9	9	9,1	9
Viscosité 0h (10 t/mn)	4950	5250	5950	6200
0h (100 t/mn)	750	825	865	905
(mPa.s) 24h (10 t/mn)	4950	5250	5950	6200
(mPa.s) 24h (100 t/mn)	800	860	940	960
RAS (cm/s) encre 3803	23	25	25	23
RAH encre 3802	2	4	4	5
P (D.O.) 7s	0,41	-	-	-

TABLEAU 6 (suite)

L5	A3	A3 à 1% B1	A3 à 2 % B1	A3 à 2 % B2
30s	0,57	-	-	-
120s	0,73	-	-	-

Revendications

1. Liant pour composition de couchage de papier, caractérisé en ce qu'il comporte:
 - A) de 97 à 99,9 %, de préférence 97,5 à 99,5 % (calculés sur la base du poids de l'extrait sec), d'une dispersion aqueuse filmogène d'un latex d'un copolymère organique choisi parmi un copolymère styrène/butadiène, styrène/acrylate et styrène/butadiène/acrylate,
 - B) de 3 à 0,1 %, de préférence de 2,5 à 0,5 % (calculés sur la base du poids de l'extrait sec) d'une émulsion aqueuse d'une résine époxy aromatique et d'un agent tensio-actif non ionique.
2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine époxy aromatique est choisie parmi les résines époxy de type bisphénol, les résines époxy de type novolak et leurs mélanges.
3. Liant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les agents tensioactifs de l'émulsion B sont des polyoxyalkylène glycol dont la partie alkylène droite ou ramifiée comporte entre 2 et 6 atomes de carbone, tout ou partie de ces agents étant greffés sur la résine époxy aromatique.
4. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la résine époxy a une masse en équivalent époxy compris entre 160 et 2000, de préférence entre 180 et 300.
5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la résine époxy de l'émulsion B est une résine époxy autoémulsifiante qui est le produit d'addition de réactifs comportant :
 - a) un éther diglycidyle d'un dérivé phénolique dihydroxylé,
 - b) un dérivé phénolique dihydroxylé,
 - c) un éther diglycidyle d'un polyoxyalkylène glycol.
6. Liant selon la revendication 5, caractérisé en ce que la résine époxy est le produit d'addition de :
 - 40 à 90 parties en poids de a),
 - 3 à 35 parties en poids de b) et,
 - 1 à 25 parties en poids de c).
7. Liant selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le composé b) est choisi parmi le bisphénol A et le bis (4-hydroxyphénylméthane).
8. Liant selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le composé c) est le produit de la réaction de l'épichlorhydrine sur un polyoxyalkylèneglycol de poids moléculaire compris entre 5000 et 10000.
9. Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse B) comporte 30 à 80% de matière sèche.
10. Liant selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la résine époxy a un poids moléculaire compris entre 500 et 20000.
11. Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la dispersion aqueuse B) contient en outre 1 à 25 % en poids, par rapport au poids de résine époxy sèche d'un diluant réactif choisi parmi les hydrocarbures époxydés et les éthers glycidyle d'alcools aliphatiques en C₈ - C₁₇.
12. Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le copolymère du latex résulte de la copolymérisation de :

- 25 à 60 % en poids de butadiène,
- 40 à 75 % en poids de styrène,
- 0 à 6 % d'au moins un monomère choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique et leurs monoesters avec un alcanol en C₁-C₈,
- 0 à 3 % d'un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfate ou sulfonate, en particulier le méthylsulfonate et le sulfoéthylméthacrylate.

13. Composition de couchage pour papier comportant des pigments et des adjuvants usuels, caractérisée en ce qu'elle comporte comme liant, un liant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

14. Composition de couchage selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'au moins 40 % en poids du pigment est du carbonate de calcium

15. Composition de couchage, caractérisée en ce qu'elle comporte 100 parties en poids de pigment, 5 à 25 parties en poids de liant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, 1 à 10 parties en poids d'adjuvants.

16. Procédé de couchage du papier, caractérisé en ce qu'on enduit au moins une des faces du papier par une composition de couchage telle que définie à l'une quelconque des revendications 13 à 15 suivant une quantité de 5 à 30 g/m² par face de papier.

Claims

1. A binder for a paper coating composition, characterized in that it comprises:

A) 97% to 99.9%, preferably 97.5% to 99.5% (calculated on the basis of the weight of dry extract) of an aqueous film-forming dispersion of an organic copolymer latex selected from a styrene-butadiene copolymer, a styrene-acrylate copolymer and a styrene-butadiene-acrylate copolymer;

B) 3% to 0.1%, preferably 2.5% to 0.5% (calculated on the basis of the weight of dry extract) of an aqueous emulsion of an aromatic epoxy resin and a non-ionic surfactant.

2. A binder according to claim 1, characterized in that the aromatic epoxy resin is selected from bisphenol type epoxy resins, novolac type epoxy resins, and mixtures thereof.

3. A binder according to claim 1 or claim 2, characterized in that the surfactant of emulsion B is a polyoxyalkylene glycol in which the linear or branched alkylene portion contains 2 to 6 carbon atoms, all or part of the surfactant being grafted onto the aromatic epoxy resin.

4. A binder according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the epoxy resin has an epoxy equivalent mass which is in the range 160 to 2000, preferably in the range 180 to 300.

5. A binder according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the epoxy resin of emulsion B is a self-emulsifying epoxy resin which is the addition product of reagents comprising:

a) a diglycidyl ether of a dihydroxylated phenolic derivative;

b) a dihydroxylated phenolic derivative;

c) a diglycidyl ether of a polyoxyalkylene glycol.

6. A binder according to claim 5, characterized in that the epoxy resin is the addition product of:

40 to 90 parts by weight of a);

3 to 35 parts by weight of b); and

1 to 25 parts by weight of c).

7. A binder according to claim 5 or claim 6, characterized in that compound b) is selected from bisphenol A and bis(4-hydroxyphenylmethane).

8. A binder according to any one of claims 5 to 7, characterized in that compound c) is the product of the reaction of

epichlorohydrin with a polyoxyalkylene glycol with a molecular weight which is in the range 5000 to 10000.

9. A binder according to any one of the preceding claims, characterized in that aqueous dispersion B) contains 30% to 80% of dry matter.
10. A binder according to any one of claims 5 to 8, characterized in that the epoxy resin has a molecular weight which is in the range 500 to 20000.
11. A binder according to any one of the preceding claims, characterized in that aqueous dispersion B) also contains 1% to 25% by weight, with respect to the dry epoxy resin weight, of a reactive diluent selected from epoxy hydrocarbons and glycidyl ethers of aliphatic C₈-C₁₇ alcohols.
12. A binder according to any one of the preceding claims, characterized in that the latex copolymer results from copolymerisation of:
 - 25% to 60% by weight of butadiene;
 - 40% to 75% by weight of styrene;
 - 0 to 6% of at least one monomer selected from monomers containing an ethylenic unsaturation having at least one carboxylic acid function and their monoesters with a C₁-C₈ alkanol;
 - 0 to 3% of a monomer containing an ethylenic unsaturation and a sulphate or sulphonate function, in particular methallylsulphonate or sulphoethylmethacrylate.
13. A coating composition for paper comprising pigments and normal additives, characterized in that it contains a binder which is as defined in any one of claims 1 to 11.
14. A coating composition according to claim 13, characterized in that at least 40% by weight of the pigment is calcium carbonate.
15. A coating composition, characterized in that it comprises 100 parts by weight of pigment, 5 to 25 parts by weight of a binder as defined in any one of claims 1 to 12, and 1 to 10 parts by weight of additives.
16. A paper coating process, characterized in that at least one face of the paper is coated with a coating composition as defined in any one of claims 13 to 15 in an amount of 5 to 30 g/m² per paper face.

Patentansprüche

1. Bindemittel für eine Zusammensetzung zum Beschichten von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt:
 - A) 97 bis 99,9%, vorzugsweise 97,5 bis 99,5% (berechnet auf Basis des Gewichts des Trockenauszugs) einer wäßrigen filmbildenden Dispersion eines Latex eines organischen Copolymers, ausgewählt aus einem Styrol/Butadien-, Styrol/Acrylat- und Styrol/Butadien/Acrylat-Copolymer,
 - B) 3 bis 0,1%, vorzugsweise 2,5 bis 0,5% (berechnet auf Basis des Gewichts des Trockenauszugs) einer wäßrigen Emulsion eines aromatischen Epoxyharzes und eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Epoxyharz aus den Epoxyharzen vom Bisphenoltyp, den Epoxyharzen vom Novolakttyp und deren Mischungen ausgewählt wird.
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktiven Mittel der Emulsion B Polyoxyalkylenglykole sind, bei denen der geradkettige oder verzweigte Alkylenbestandteil 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, wobei die Gesamtheit oder ein Teil dieser Mittel auf das aromatische Epoxyharz gepfropft ist.
4. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz eine Masse an Epoxyäquivalent zwischen 160 und 2000, vorzugsweise zwischen 180 und 300 hat.

5. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz der Emulsion B ein selbstemulgierendes Epoxyharz ist, das das Additionsprodukt von Reaktionspartnern ist, die umfassen:
 - a) einen Diglycidylether eines phenolischen dihydroxylierten Derivats,
 - b) ein phenolisches dihydroxyliertes Derivat,
 - c) einen Diglycidylether eines Polyoxyalkylenglykols.
6. Bindemittel nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz das Additionsprodukt ist von:
 - 40 bis 90 Gewichtsteilen a),
 - 3 bis 35 Gewichtsteilen b) und
 - 1 bis 25 Gewichtsteilen c).
7. Bindemittel nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung b) aus Bisphenol A und Bis-(4-hydroxyphenylmethan) ausgewählt wird.
8. Bindemittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung c) das Produkt der Reaktion von Epichlorhydrin mit einem Polyoxyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht zwischen 5000 und 10000 ist.
9. Bindemittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion B) 30 bis 80% Trockensubstanz umfaßt.
10. Bindemittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ein Molekulargewicht zwischen 500 und 20000 hat.
11. Bindemittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion B) darüberhinaus 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Epoxyharzes, eines reaktiven Verdünnungsmittels, ausgewählt aus den epoxidierten Kohlenwasserstoffen und den Glycidylethern aliphatischer C₈-C₁₇-Alkohole, enthält.
12. Bindemittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Latex-Copolymer aus der Copolymerisation von:
 - 25 bis 60 Gew.-% Butadien,
 - 40 bis 75 Gew.-% Styrol,
 - 0 bis 6 % mindestens eines Monomers, ausgewählt aus den Monomeren mit ethylenischer Ungesättigtheit, die mindestens eine carboxylische Säurefunktion tragen, und deren Monoestern mit einem C₁-C₈-Alkanol,
 - 0 bis 3 % eines Monomers mit ethylenischer Ungesättigtheit und mit einer Sulfat- oder Sulfonatfunktion, insbesondere Methallylsulfonat und Sulfoethylmethacrylat resultiert.
13. Beschichtungszusammensetzung für Papier, die übliche Pigmente und übliche Zusatzstoffe enthält,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als Bindemittel ein Bindemittel, wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, enthält.
14. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 40 Gew.-% des Pigments aus Calciumcarbonat bestehen.
15. Beschichtungszusammensetzung,
dadurch gekennzeichnet, daß sie 100 Gewichtsteile Pigment, 5 bis 25 Gewichtsteile Bindemittel, wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, 1 bis 10 Gewichtsteile Zusatzstoffe enthält.
16. Verfahren zum Beschichten von Papier,
dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine der Seiten des Papiers mit einer Beschichtungszusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 13 bis 15 definiert, entsprechend einer Menge von 5 bis 30 g/m² je Papierseite

bestreicht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55